
Influencia de la adición de nano sílice, en algunos aspectos de la durabilidad, en hormigones autocompactantes de alta resistencia

N. León¹, J. Massana², R. Antón¹, E. Sánchez³, A. Moragues¹

¹: Dpto. Ingeniería Civil: Construcción, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid. ne.leon@alumnos.upm.es; ranton@caminos.upm.es*; moragues@caminos.upm.es*

²: Dpto. de Construcción y Vías Rurales, E.T.S.I. Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid. jordi.massana@upm.es

³: Dpto. de Ciencia y Tecnología Aplicadas a la Ingeniería Técnica Agrícola, E.U.I.T. Agrícola, Universidad Politécnica de Madrid. elvira.sanchez.espinosa@upm.es

RESUMEN

Con objeto de mejorar las prestaciones de los materiales y en particular los materiales de construcción, se está estudiando la incorporación de nano partículas en la fabricación de morteros y hormigones. En este trabajo se estudia el efecto en la durabilidad de un hormigón autocompactante al incorporar nanosílice. Para ello se han seleccionado dos dosificaciones de nano sílice, 2,5% y 5% y se ha comparado su comportamiento con un hormigón autocompactante con la misma relación de material cementante. Se han evaluado las diferencias de comportamiento tanto en estado fresco como endurecido. En el trabajo se ha analizado el comportamiento mecánico (resistencia a compresión), microestructural (porosimetría por intrusión de mercurio, análisis termogravimétrico y micrografía) y durable, (migración de cloruros, difusión de cloruros y resistividad eléctrica), de las dosificaciones seleccionadas. Los resultados de los ensayos de resistencia a compresión muestran una relación directa entre éste parámetro y el porcentaje de nano sílice adicionada. Los resultados de la caracterización microestructural ponen de manifiesto un refinamiento de la matriz porosa, con aumento de la cantidad de geles hidratados y reducción del tamaño de poro, más significativo cuanto mayor es el porcentaje de adición. Las imágenes de SEM revelan cambios en la morfología de los productos hidratados de la matriz cementicia. Se observa un aumento significativo de la resistencia del material a la penetración de cloruros cuando se incorpora la nano sílice. Los coeficientes tanto de migración como de difusión de cloruros se reducen a menos de la mitad con la adición del 2,5% de nano sílice, no existiendo diferencias significativas en dichos coeficientes en las mezclas con 2,5% y 5% de nano adición. La resistividad eléctrica se revela como un parámetro que si bien sigue la misma tendencia que el coeficiente de migración, el orden de magnitud de las variaciones entre las distintas dosificaciones existen diferencias significativas.

Palabras clave: Autocompactante, nanosílice, durabilidad.

ABSTRACT

To improve the performance of materials and particularly building materials, we are studying the incorporation of nanoparticles in the manufacture of mortars and concretes. In this paper we study the effect on the durability of self-compacting concrete incorporating nanosilica. To do this we have selected two dosages of nano silica, 2.5% and 5% and compared their behavior with self-compacting concrete with the same ratio of cementitious material. We evaluated the behavioral differences in both the fresh and hardened. The paper has analyzed the mechanical behavior (compressive strength), microstructural (mercury intrusion porosimetry, thermogravimetric analysis and micrograph) and durable (migration of chlorides, chloride diffusion and electrical resistivity) of selected dosages. The results of the compressive strength tests show a direct relationship between this parameter and the percentage of silica nano added. The microstructural characterization results show a refinement of the porous matrix, with a greater amount of hydrated gels and reduced pore size, the more important the greater the addition amount. The SEM images show changes in the morphology of the hydrated cement matrix. There is a significant increase in resistance of material to penetration the chlorides when incorporated nano silica. The coefficients of migration and diffusion of chlorides are reduced to less than half with the addition of 2.5% of nano silica. No significant differences in these coefficients between the mixtures with 2.5% and 5% of nano silica. The electrical resistivity is not directly comparable with the values of the coefficients of penetration of chlorides obtained.

Keywords: Self Compacting, nanosilica, durability

Autor de contacto: N. León.

Influencia de la adición de nano sílice, en algunos aspectos de la durabilidad, en hormigones autocompactantes de alta resistencia

1. INTRODUCCIÓN

La Instrucción Española del Hormigón Estructural EHE 08 [1] define al hormigón autocompactante (HAC) como “aquel hormigón que, como consecuencia de una dosificación estudiada y del empleo de aditivos superplastificantes específicos, se compacta por la acción de su propio peso, sin necesidad de energía de vibración ni de cualquier otro método de compactación, no presentando segregación, bloqueo de árido grueso, sangrado, ni exudación de la lechada”. Por tanto, el hormigón autocompactante añade a las propiedades del hormigón convencional, en cualquiera de las clases resistentes, la propiedad de autocompactabilidad, descrita anteriormente [2]. Por otra parte esta misma instrucción [1] define la durabilidad de una estructura de hormigón como su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural.

Tanto las propiedades mecánicas como durables de un material cementicio, dependen, en gran medida, de la cantidad de silicatos de calcio hidratados o geles hidratados (CSH), en la estructura de la matriz de la pasta de cemento, y de la interfaz árido-pasta (ITZ). Para mejorar dichas propiedades se utilizan, desde hace mucho tiempo, diferentes adiciones en la mezclas (cenizas volantes, humo de sílice y escorias de alto horno...). El auge de la nanotecnología en las últimas dos décadas, atrajo considerable interés científico de la industria de la construcción, debido al alto potencial en la utilización de nano partículas en materiales cementicios. Estos permiten una reingeniería de los productos existentes y el diseño de nuevos materiales de altas prestaciones [3].

El caso particular de la adición de óxido de silicio de tamaño nanométrico, o nano sílice (nSi) ha despertado un creciente interés por su conocida actividad puzolánica, que es mayor que la del humo de sílice debido a su mayor superficie específica. La nSi puede reaccionar con el hidróxido de calcio o portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produciendo una mayor cantidad de CSH y por tanto mejorando su resistencia mecánica a edades tempranas [4-8], además de densificar la matriz. Así, el tamaño y cantidad de cristales de portlandita se ven significativamente disminuidos, agrupándose en los poros pequeños de la pasta cerrando los mismos. Como consecuencia hay una reducción del tamaño de poros y un refinamiento en la estructura porosa, resultando un hormigón más compacto y por tanto mejorando las propiedades durables del hormigón.

Son varios los autores que han estudiado la influencia de nSi y nSi con cenizas volantes o con escorias de alto horno en hormigones convencionales [7-8] y en hormigones autocompactantes [9-10]. En todos los casos, la adición de nano sílice se utiliza con un coeficiente de eficacia 1, obteniendo mejoras en la resistencia a compresión y en la permeabilidad al agua. Sin embargo son muy pocos los trabajos en los que se estudia la influencia de la nSi en las propiedades durables de hormigones autocompactantes [10].

Una de las propiedades que definen la durabilidad de un hormigón es la penetración de los iones cloruros. Aunque la presencia de estos iones dentro del hormigón no lo debilitan, si pueden despasivar las armaduras y producir su corrosión. El principal proceso de transporte natural de estos iones en el interior de un hormigón es el de difusión. Sin embargo, en condiciones de

laboratorio se puede evaluar la penetración de cloruros mediante ensayos acelerados de migración. Distintos autores han establecidos las relaciones de equivalencia entre los coeficientes de migración y difusión [11]. Actualmente y con el fin de reducir la complejidad de los ensayos, está siendo utilizada la resistividad eléctrica para evaluar la resistencia a la penetración de agresivos [12].

Sin embargo, algunos autores discrepan en la confiabilidad de estos métodos puesto que al variar las condiciones de cada ensayo también lo hacen los valores de los coeficientes obtenidos, ya que se ven influenciados por factores como: la diferencia de potencial, la adición que se le agregue al hormigón, la fase acuosa de la solución de poros, entre otros [13]

El objetivo de este trabajo es estudiar las características en estado fresco y endurecido de tres mezclas de hormigón autocompactante con 0%, 2,5% y 5% de adición de nSi con el fin de determinar la influencia de estas en las propiedades de autocompactabilidad, resistencia a compresión, porosidad y distribución porosa, contenido de portlandita, así como en la penetración de cloruros.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Se ha utilizado cemento portland CEM I 52,5 R (CP) (Tabla 1), nano sílice (nSi) Levasil 200/40%, aditivo superplastificante SIKA Viscocrete 5720 (SP) y aditivo modificador de viscosidad (MV) SIKA Stabilizer 4R. Los áridos empleados en las mezclas son arena de río, grava rodada de 6 a 12 mm y filler calizo cuya granulometría cumple con la norma UNE 12620:2003+A1:2009

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de CP y nSi.

Propiedad	CP	nSi
SiO ₂	19.20	99.90
Al ₂ O ₃	6.07	-
Fe ₂ O ₃	1.70	-
CaO	63.41	-
MgO	2.56	-
SO ₃	3.38	-
K ₂ O	0.82	-
Na ₂ O	0.33	-
Densidad (g/cm ³)	3.15	1.29
Superficie específica (m ² /g)	0.42	200
Diámetro promedio (μm)	13.1	0.060
Pérdida al fuego (%)	2.09	0.10

2.2 Dosificación y preparación de las mezclas

Se han preparado tres dosificaciones de hormigón autocompactante (Tabla 2) con distintas cantidades de nSi: un hormigón con 2,5% de adición de nano sílice (HAC[nSi]-2,5) y un hormigón con un 5% de adición (HAC[nSi]-5). Como control, se ha utilizado un hormigón sin adición (HAC).

Tabla 2. Dosificación de los hormigones estudiados

Componente (Kg/m ³)	HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
Relación (a/c)	0,36	0,36	0,36
Cemento (kg)	450	450	450
Nano sílice	-	11,25	22,5
Agua (l)	162	166,05	170,1
Filler Calizo (kg)	100	100	100
Arena	1160	1160	1160
Grava (6-12)	585	585	585
Superplastificante	9	15,75	18
Modificador viscosidad	0,675	0,675	0,675

a/c: relación agua/material cementante.

En todas las dosificaciones se ha fijado la cantidad de cemento (450 kg) y la relación $a/c = 0,36$, de manera que sólo se realizan variaciones en la cantidad de aditivo superplastificante para garantizar la trabajabilidad de los hormigones. Cabe destacar la necesidad de aumento de la cantidad de superplastificante a medida que es mayor la cantidad de nSi presente en la mezcla.

2.3 Caracterización de los hormigones en estado fresco

Para evaluar las características de autocompactabilidad de los hormigones utilizados se realizan, en estado fresco, los ensayos normalizados que establece la instrucción EHE-08 [1]. Se realiza el ensayo de escurrimiento (UNE-EN 12350-8) [14], el ensayo del embudo en V (UNE-EN 12350-9) [15], el ensayo de la caja en L (UNE-EN 12350-10) [16] y el ensayo de escurrimiento con anillo japonés (UNE-EN 12350-12) [17]. Una vez comprobada la autocompactabilidad de las mezclas se procede a la fabricación de probetas cilíndricas de 100 mm de diámetro y 200 mm de altura. A las 24 horas de su fabricación las probetas se desmoldan y se colocan dentro de una cámara de curado a una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, de acuerdo a la norma UNE-EN 12390-2 [18].

2.4 Caracterización de los hormigones en estado endurecido

A los 7 y 28 días de su fabricación, se realizó el ensayo de resistencia a compresión de acuerdo a la norma UNE-EN 12390-3 [19]. El ensayo se realizó en una prensa IBERTEST, con una capacidad máxima de 1.500 kN.

Para la caracterización microestructural de los hormigones se realizó un ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio (PIM) de acuerdo a la norma ASTM D4404-84 (2004) [20] y un análisis termogravimétrico (ATG) según la norma ASTM E1131:(2008) [21]. En la PIM se han determinado los diámetros de poros umbral y crítico, así como la porosidad total y la distribución porosa de cada hormigón ensayado. El análisis termogravimétrico ha permitido determinar la cantidad de CSH y de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en cada hormigón. Para la PIM se utiliza un porosímetro Micromeritics, modelo Autopore IV 9500, que alcanza una presión máxima de 33.000 psi, cubriendo un rango de tamaño de poros entre 5 nm y 180 μm . Para el ATG, el equipo utilizado, es un analizador térmico simultáneo, marca SETARAM, modelo LABSYS EVO, con una balanza de precisión de 0,1 μg .

2.5 Evaluación de la durabilidad

El comportamiento durable de los hormigones se evalúa mediante la penetración de cloruros. Para ello se han realizado tres ensayos, uno utilizando el método de migración de cloruros, otro utilizando el método de difusión natural y por ultimo mediante la determinación de la resistividad eléctrica.

La realización del ensayo de migración de cloruros se llevó a cabo según la norma noruega NT BUILD 492 [22]. El ensayo de difusión de cloruros se realizó mediante la norma CEN/TS 12390-11:2009 [23]. La resistividad eléctrica se obtuvo mediante el ensayo establecido en la norma UNE 83988-1 (2008) [12]. El equipo empleado fue de la marca GIATEC, modelo RCON, que mide resistencia eléctrica con frecuencias entre 1 Hz y 30 kHz y que permite establecer una relación entre los valores de resistividad eléctrica en Ωcm con la clasificación frente a penetrabilidad de cloruros de la normativa ASTM C1202 [24].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización en estado fresco

Los resultados de los ensayos realizados en estado fresco se muestran en la tabla 3. En ella, se puede observar que tanto el tiempo de escurrimiento como el de flujo del ensayo del embudo en V disminuyen a medida que aumenta la cantidad de nano sílice de la mezcla y la cantidad de superplastificante.

Tabla 3. Ensayos de caracterización de los hormigones en Estado Fresco

Ensayo		HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
Extensión de flujo	T_{50} (s)	5,5	4,17	2,53
	d_f (mm)	727,5	720	815
Embudo en V	T_v (s)	17,25	15,1	11,44
Caja en L	C_{bl}	0,98	0,96	0,97
Extensión de flujo anillo Japonés	d_{jf} (mm)	709	685	805

Esto sugiere que las cantidades de superplastificante pueden reducirse y así evitar sobrepasar el límite máximo que permite la EHE 08 [1] (5% de SP) al aumentar la cantidad de nSi.

3.2 Caracterización en estado endurecido

En la tabla 4 se recogen los resultados del ensayo de resistencia a compresión y los valores relativos correspondientes a 7 y 28 días de curado. No existe una proporcionalidad entre el incremento resistente y la cantidad de nSi adicionada. Esto conduce a suponer que la cantidad de nano adición efectiva en hormigones autocompactantes sea en porcentajes menores al 10%.

Tabla 4. Resultados de resistencia a compresión

Ensayo		HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
Resistencia a compresión (MPa)	7 días	53,36	67,40	66,53
	28 días	63,16	74,06	81,50
Valor relativo (%)	7 días	100	126,31	124,68
	28 días	100	117,30	129,00

En la tabla 5 se muestran los valores del diámetro de poro umbral, diámetro de poro crítico y porosidad total así como sus valores relativos para cada uno de los hormigones ensayados. Se puede observar que la adición de nSi conlleva una disminución significativa de los tamaños de diámetro de poro crítico y diámetro de poro umbral. Esto produce un refinamiento de la estructura porosa. El diámetro de poro crítico, en el hormigón con 2,5% de nSi, disminuye en un 30% y un 20% el diámetro umbral. De igual manera ocurre con el hormigón con un 5% de nSi, en el que la disminución del diámetro crítico y umbral son de un 50% y un 46% respectivamente. Los valores de la porosidad total, se sitúan entre el 7% y el 7,9%. Para considerar diferencias apreciables en la porosidad total, estas deben estar en torno al 10%-15%. En el caso de los hormigones ensayados, la mayor diferencia es de 0,9% lo que significa porosidades similares.

Tabla 5. Diámetro de poro crítico, diámetro de poro umbral y porosidad total de los hormigones

Parámetro		HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
Diámetro crítico (μm)		0.024	0.017	0.012
Diámetro umbral (μm)		0.062	0.050	0.040
Porosidad total (%)		7.7	7.0	7.9
Valor relativo	Diámetro crítico (%)	100	70.8	50.0
	Diámetro umbral (%)	100	80.6	64.5

En la figura 1 se muestra la distribución porcentual de poros, cuya clasificación es una adaptación de la de Mindess [25]. Se observa el aumento significativo de la cantidad de poros capilares de gel y poros capilares medianos, unido a una disminución de la cantidad de poros capilares grandes y macroporos, a medida que aumenta la adición de nSi. Es sabido que la durabilidad de un hormigón depende, en gran medida, de los poros capilares de gel y los poros capilares medianos, mientras que la resistencia a compresión depende de los poros capilares grandes y los macroporos [25], por tanto cabe esperar que la adición de nSi proporcione a los hormigones autocompactantes una mejora significativa de su durabilidad, junto a una mayor resistencia a compresión.

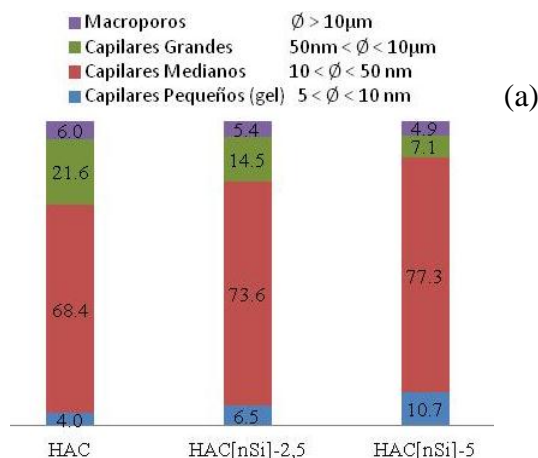


Figura 1. Distribución porcentual de poros

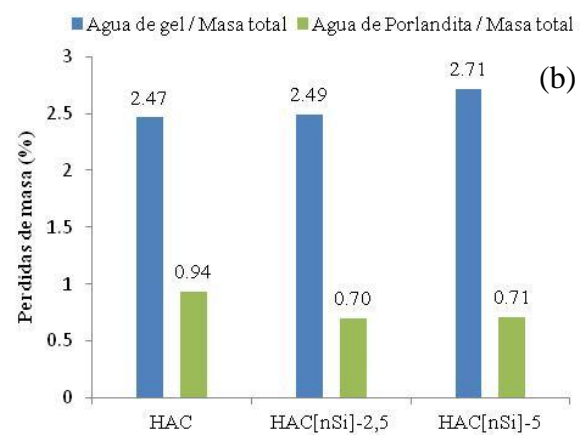


Figura 2. Resultados del análisis termogravimétrico

En la figura 2 se resumen los resultados del ATG. Se muestran los porcentajes de CSH, tomando como referencia las pérdidas de agua en un rango de temperaturas entre 100°C y 400°C [26], y de

Ca(OH)_2 , tomando como referencia las pérdidas de agua en un rango de temperaturas entre 400°C y 500°C [26]. Se observa un aumento en la cantidad de CSH asociada a una disminución en la cantidad de Ca(OH)_2 en función de la masa total. Este resultado permite afirmar que la actividad puzolanica de la nSi hace que reaccione con la portlandita, reduciéndose su contenido, y formando una mayor cantidad de CSH, de forma análoga al comportamiento de los hormigones con humo de sílice. Los valores relativos de gel y portlandita para los hormigones con nanosílice parecen indicar un diferente contenido de agua en los geles secundarios formados o una reducción en el grado de hidratación.

En la figura 3 se observan imágenes en microscopio electrónico de barrido de los hormigones ensayados. En el HAC (Fig. 3(a)) se observa una gran cantidad de etringita que tapiza la pared de los poros y que se encuentra también en las zonas exteriores de los mismos. Así mismos, también se observa portlandita aunque en menor cantidad. En el caso del HAC[nSi]-2,5 (Fig. 3(b)) se aprecia una disminución en la cantidad de etringita y de portlandita y una mayor formación de geles amorfos. Por último, en la Fig. 3(c), la reducción en la cantidad de portlandita y de etringita es notablemente mayor, apreciándose una mayor cantidad de geles amorfos que en las muestras anteriores.



Figura 3. Micrografía de los hormigones ensayados

3.3 Durabilidad

En la figura 4 se muestran los resultados del ensayo de migración y difusión de cloruros. En la figura 4 (a) se observa una disminución significativa del coeficiente de migración al adicionar nSi a la mezcla. Esta disminución es del 51,6% para el HAC[nSi]2,5 y del 55,7% para el HAC[nSi]5, respecto al hormigón sin adición. Sin embargo, este efecto no presenta una relación lineal con la cantidad de adición aportada, y prueba de ello es la disminución del 8,5% en el coeficiente de migración del HAC[nSi]-5 frente al HAC[nSi]-2,5, no siendo esta diferencia estadísticamente significativa.

En la figura 4(b) se observa una disminución significativa del coeficiente de difusión al adicionar nSi a la mezcla. Esta disminución es del 57,1% para el HAC[nSi]2,5 y del 66,5% para el HAC[nSi]5, respecto al hormigón sin adición. El comportamiento del hormigón es similar para ambos coeficientes, ya que al duplicar la cantidad de nano sílice en la mezcla, no existe diferencia estadísticamente significativa entre el HAC[nSi]-5 y el HAC[nSi]-2,5. Esto confirma la relación que existe entre los dos mecanismos de transporte, aún teniendo diferentes condiciones de ensayo.

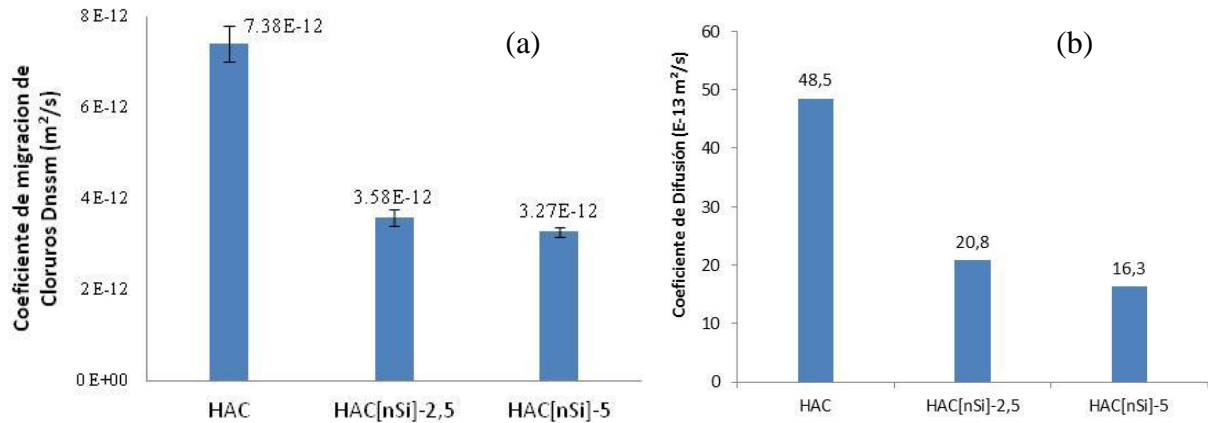


Figura 4. Coeficientes de migración (a) y de difusión (b) de cloruros

Los resultados de la resistividad eléctrica son de 242,95 Ωm para el HAC[nSi]-2,5 y de 344,26 Ωm para el HAC[nSi]-5, representando un incremento del 50,8% y 113% respectivamente, en relación con el hormigón sin adición. De acuerdo con estos valores y la relación que puede establecerse con la resistencia a la penetración de iones, los hormigones con adición de nSi pueden clasificarse como hormigones de muy baja penetrabilidad de cloruros.

Aunque el número de muestras es pequeño, se puede ver (Figura 5) la muy buena correlación (0,9958) que existe entre los coeficientes de difusión y migración de cloruros. Sin embargo, la correlación entre la resistividad eléctrica y los coeficientes de migración (0,7541) y difusión (0,8075) es claramente inferior. Esto permite afirmar que, sin importar las condiciones de cada ensayo, ambos coeficiente de penetración de cloruros (difusión y migración) depende en ultimo termino de los mismos parametros del material. Sin embargo, la evaluación de la resistividad eléctrica depende en gran medida, de las características físico-químicas de la fase acuosa de la matriz cementicia, y que según el tipo de adición y de la cantidad de aditivo que se agreguen, puede provocar gran variabilidad en sus resultados [27]. Por tanto, no puede ser comparable directamente con los valores de los coeficientes de penetración de cloruros.

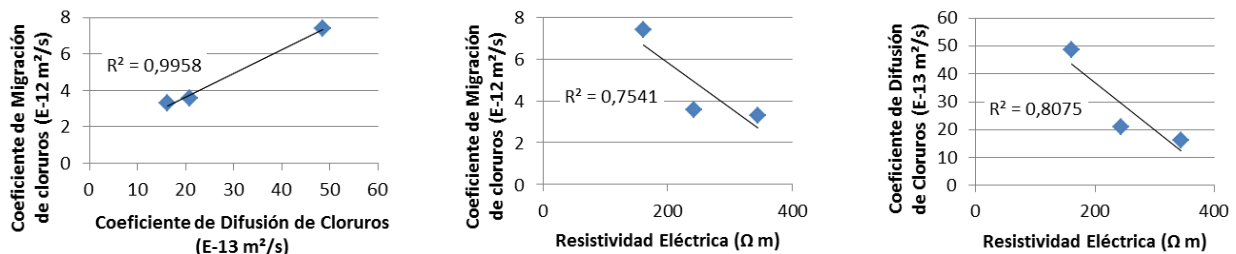


Figura 5. Relación lineal entre los diferentes métodos de evaluación de penetración de cloruros

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en esta investigación se pueden enunciar las siguientes conclusiones:

- Las dosificaciones propuestas con adición de nano sílice tienen características de autocompactabilidad, y modifican las propiedades del material resultante:
La adición de nano sílice conlleva un aumento significativo de la resistencia a compresión en los hormigones autocompactantes. No existe una relación lineal entre la cantidad de nano sílice adicionada a la mezcla y la resistencia a compresión a 28 días de curado, lo que parece indicar una saturación de la cantidad de adición.
- La adición de nano sílice reduce significativamente el diámetro de poro umbral y poro crítico y modifica significativamente la distribución porosa provocando un incremento de los poros de gel y poros medianos, coherente con una disminución de los poros grandes y macroporos
- La adición de nano partículas mejora significativamente la resistencia del material a la penetración de cloruros, si bien la magnitud de la variación depende en función del parametro evaluado.
- Tanto el coeficiente de migración como el de difusión de cloruros reducen su valor en aproximadamente un 50%. Las medidas de resistividad se ven modificadas por la adición de nano partículas, pero en dicho parametro la influencia de los cambios fisico-químicos de la matriz , pueden modificar el valor relativo de dichos cambios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia y Tecnología, Proyecto BIA2009-14395-C04-04 y del Ministerio de Fomento proyectos C14/2006 y C01/2007.

REFERENCIAS

- [1] EHE-08. “*Instrucción de Hormigón Estructural*”. Serie Normativa, Ministerio de Fomento. Secretaría General Técnica. 4ª Edición 2010. Madrid.
- [2] Okamura, H.. “*Self compacting high-performance concrete*”. Concrete International, 19 (7), pp. 50-54. (1997).
- [3] Zyganitidis, I., Stefanidou, M., Kalfagiannis, N., Logothetidis, S. ”*Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles*”. Materials Science and Engineering B 176. 1580 – 1584. (2011).
- [4] Q. Ye. “*Research on the comparison of pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume*”. Concrete 3 19– 22. (2001).
- [5] R.S. Chen, Q. Ye. “*Research on the comparison of properties of hardened cement paste between nano-SiO₂ and silica fume added*”. Concrete 1 7 – 10. (2002).
- [6] Q. Ye, Z.N. Zhang, R.S. Chen, C.C. Ma. “*Interaction of nano-SiO₂ with calcium hydroxide crystals at interface between hardened cement paste and aggregate*”. Journal of the Chinese Ceramic Society 31 (5) 517–522. (2003).
- [7] Tao Ji. “*Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂*”. Cement and Concrete Research 35. 1943 – 1947. (2005).
- [8] Said, A.M., Zeidan M.S., Bassuoni, M.T., Tian Y., “*Properties of concrete incorporating nano-silica*”. Construction and Building Materials 36. 838–844. (2012).

- [9] Ali Nazari, Shadi Riahi “*Microstructural, thermal, physical and mechanical behavior of the self-compacting concrete containing SiO₂ nanoparticles*”. Materials Science and Engineering A 527.7663–7672. (2010).
- [10] Jalal, M., Mansouri, E., Sharifipour, M., Pouladkhan, A. R. “*Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles*”. Materials and Design 34. 389–400. (2012).
- [11] C. Andrade, M.A. Sanjuán, A. Recuero, O. Río. “Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non steady-state conditions”. Cement and Concrete Research.24. 1214–1228. (1994).
- [12] UNE 83988-1:2008. “*Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 1: Método directo (método de referencia)*”. Asociación Española de Normalización y Certificación. AENOR.
- [13] Ait-Mokhtar *et al.* “*Experimental investigation of the variability of concrete durability properties*”. Cement and Concrete Research . 45, 21-36 (2013).
- [14] UNE-EN_12350-8:2011. “*Ensayos de hormigón fresco. Parte 8 Hormigón autocompactante. Ensayo del escurrimiento*”. Asociación Española de Normalización y Certificación. AENOR.
- [15] UNE-EN_12350-9:2011. “*Ensayos de hormigón fresco. Parte 9 Hormigón autocompactante. Ensayo del embudo en V*”. Asociación Española de Normalización y Certificación. AENOR.
- [16] UNE-EN_12350-10:2011. “*Ensayos de hormigón fresco. Parte 10 Hormigón autocompactante. Método de la caja en L*”. Asociación Española de Normalización y Certificación. AENOR.
- [17] UNE-EN_12350-12:2011. “*Ensayos de hormigón fresco - Parte 12 Hormigón autocompactante. Ensayo con el anillo japonés*”. Asociación Española de Normalización y Certificación. AENOR.
- [18] UNE-EN 12390-2:2009. “*Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia*”. Asociación Española de Normalización y Certificación. AENOR.
- [19] UNE-EN 12390-2:2009. “*Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas*”. Asociación Española de Normalización y Certificación. AENOR
- [20] ASTM D4404-84(2004). “*Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry*”. American Society for Testing and Materials. ASTM International, United States
- [21] ASTM E1131-08 (2008). “*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*”. Edition: 2008. American Society for Testing and Materials. ASTM International, United States.
- [22] NT BUILD 492 (1999). “*Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments*”. Published by NORDTEST Finland. ISSN 0283–7153
- [23] prCEN/TS 12390-11 (2009). “*Testing hardened concrete – Determination of chloride resistance of concrete, unidirectional diffusion*”. European committee for standardization CEN.
- [24] ASTM C 1202. “*Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration*”. ASTM International, West Conshohocken, United States (2010).
- [25] Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. “*Concrete*”. Prentice Hall, Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, NJ 07458. 2nd Edition. (2003).
- [26] Rivera Lozano, J. “*La hidratación de la pasta de cemento con adiciones activas*”. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. (2004).
- [27] Tang, T., “Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions: Part 1. Theoretical considerations”. Cement and Concrete Research . 29, 1463–1468. (1999)